

溶液加工性透明ポリイミド(5)セルロースナノファイバーとの複合化

(東邦大理) 長澤 祐里、石井 淳一、長谷川 匡俊

【要旨】ポリイミド(PI)の低熱膨張特性を高めるためには主鎖の高度な面内配向が必須となるため、原理的に厚み方向複屈折($\Delta n_{th} = n_{in} - n_{out}$)が増加する結果を招くことになり、XY方向の低熱膨張係数(Linear Coefficient of Thermal Expansion: CTE)と低複屈折の両立は極めて困難である。本研究ではこの問題を解決する方策として、透明ポリイミドとセルロースナノファイバー(CNF)の複合化を検討した。

【緒言】現在、液晶ディスプレイ等の各種フラットパネルディスプレイ(FPD)(図1)には、ガラス基板が用いられているが、FPDの薄型化と共に軽量化が重要な課題となっており、ガラス基板代替材料として、耐熱性や透明性に優れ且つ寸法安定性(低熱膨張特性)を有する透明プラスチック基板の開発が求められている。ポリエーテルスルホンやポリカーボネート等の現行の透明エンジニアプラスチックでは、耐熱性や寸法安定性が不十分であり、FPD製造工程時の熱プロセスに適合しない。

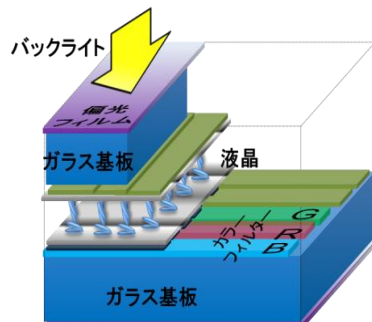


Fig.1. Schematic illustration of LCDs.

上記用途の候補材料として現在、耐熱性に優れた透明ポリイミド(PI)が検討されている[1]。全芳香族PIは電荷移動(CT)相互作用[2]のためフィルムが強く着色しているため適用不可である。PIフィルムを透明化するにはCT相互作用を阻害する脂環構造の導入が有効である[1,2]。また、低熱膨張特性を得るためにはPI主鎖の高度な面内配向が必須となるため、原理的にどうしても厚み方向複屈折(Δn_{th})が増加する結果を招くことになり、XY方向のCTEと低複屈折の両立は極めて困難である。そこで本研究ではこの問題を解決する方策として、透明ポリイミドとセルロースナノファイバー(CNF)の複合化を検討した。

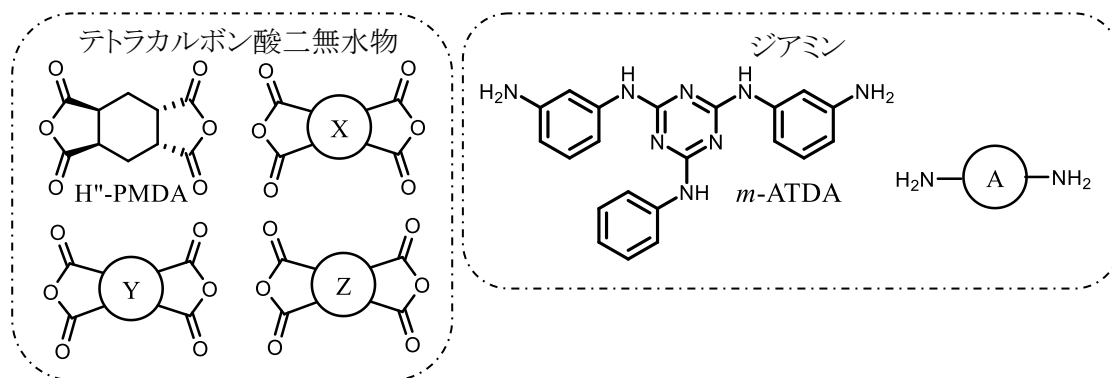


Fig.2 Molecular structures of monomers used in this work.

【実験】図2に本研究で用いたモノマーの一例を示す。トリアジン基含有ジアミン(*m*-ATDA)を合成・精製し、FT-IR、¹H-NMR および元素分析より、構造を確認した。これと等モルの1*R*,2*S*,4*S*,5*R*-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物(H¹²-PMDA)を用いてワンポット重合+キャスト製膜により、PIフィルムを作製した。またその他のモノマーを用いて、常法によりPI前駆体(PAA)を重合した。PAA(X/A)については、PAAの均一溶液を大量の水に滴下・析出さ

せ、更によく洗浄・真空乾燥して PAA 粉末を得た。PAA (Y/A) については、化学イミド化を完結させた後、均一溶液を大量のメタノールに滴下・析出させ、更によく洗浄・真空乾燥して繊維状の PI 粉末を得た。これらの PAA 粉末や PI 粉末を各種溶媒（純溶媒または水溶液）に再溶解して得られた均一な PAA あるいは PI ワニスをガラス基板に塗布・乾燥・熱処理した。

また、CNF 有機溶媒分散液を調製し、これに PI (Z/A) を溶解させ、得られた均一な PI/CNF ワニスをガラス基板または銅箔に塗布・乾燥・熱処理して PI/CNF フィルムを作製した。得られたフィルムの CTE、ガラス転移温度 (T_g)、400 nm における光透過率 (T_{400})、濁度 (Haze)、黄色度 (YI)、複屈折 (Δn_{th})、および機械的特性等を評価した。

【結果と考察】本研究では、透明ポリイミドと CNF を複合化するアプローチとして、表1に示す3つの方法を検討した。

Table 1 Approaches to prepare PI/CNF composite films.

PI/CNF 複合化の アプローチ		利点	欠点
方法 A	PAA ワニス(水溶液) + CNF 水分散液	PAA の水溶化は比較的容易	熱イミド化の際、CNF が 熱分解する恐れ
方法 B	PI ワニス(水溶液) + CNF 水分散液	熱イミド化より低温で製膜可	PI 構造中への親水基導入に より、PI フィルムの吸水率激増
方法 C	PI ワニス(有機溶媒) + CNF 有機溶媒分散液	PI を水溶化する必然性消滅	CNF 有機溶媒分散液の 調整の困難さ

まず方法 A を適用するために、PAA (X/A) 粉末の各種水溶液に対する溶解性を調べた。その結果、ピリジン水溶液、トリエチレングリコールジメチルエーテル水溶液に高い固形分濃度で溶解した。表2にこれらの水溶液からキャスト製膜後熱イミド化して得られた PI フィルムの物性を示す。再溶解溶媒としてピリジン水溶液を用いた場合、高い透明性 ($T_{400}=81.1\%$)、比較的低い CTE (21.8 ppm/K) を有するフレキシブルな PI フィルムが得られた。トリエチレングリコールジメチルエーテル水溶液を用いた場合、透明性の若干の低下 ($T_{400}=77.0\%$) が見られたが、その他の特性は保持されていた。さらに PAA (X/A) 粉末の重量に対し、3 % の CNF を添加し、ピリジン水溶液からキャスト製膜後熱イミド化して PI/CNF フィルムを作製した。CTE の低下を期待したが、CTE は 24.7 ppm/K とわずかに上昇してしまった。原因として、CNF の添加量が少なかったことや熱イミド化の際に熱分解してしまったことが考えられる。

Table 2 The solubility in various aqueous solutions of PAA(X/A) and the properties of the corresponding thermally imidized PI films.

		η_{red} [dL/g]	Solid Content [wt%]	Solvent	T_{400} [%]	YI	Haze	CTE [ppm/K]	T_g [°C]	$\alpha_b(\%)$ [Av/Max]
PAA 系	X/A	1.53	13.0	pyridine.aq (59 wt%)	81.1	3.9	0.9	21.8	340	5.3/9.1
		2.72	15.0	Tri-GL.aq (80 wt%)	77.0	5.3	0.7	29.3	368	6.7/13.2

一方方法 B を適用するために、PI の水溶化および PI 水溶液からキャスト製膜する検討を行った。PI の水溶性を高めるために、 SO_3H 、 $COOH$ 、 OH 基等の親水基を PI の側鎖に導入すると、PI の親水性が高まり、PI 自身が水溶性になる可能性が期待されるが、製膜後の PI フィルムの吸水性が高くなりすぎて、光学用途に使用できなくなる恐れがある。そのため本研究では、上記の親水基を用いることなく、PI の親水性を高める方法として、水素結合能の高いトリアジン

基を PI 構造中に導入し、その水溶性について調査した。検討したトリアジン基含有 PI (H⁺-PMDA/*m*-ATDA) は有機酸の水溶液に溶解することが期待されたが、酢酸に不溶であった。一方、この PI 粉末はグリコール酸水溶液 (約 65 wt%) に 0.5 wt% まで溶解した。しかし固形分濃度が低すぎて製膜は困難であった。PI (Y/A) は、トリエチレングリコールジメチルエーテル水溶液に高い固形分濃度 (17.7 wt%) で溶解した。表3にキャスト製膜して得られた PI フィルムの物性を示す。PI (Y/A) は低 CTE を示さなかったが、トリエチレングリコールジメチルエーテル水溶液から、高い透明性 ($T_{400}=86.2\%$) をもつフレキシブルな PI フィルムが得られた。しかし、この PI のトリエチレングリコールジメチルエーテル水溶液ワニスに CNF 水分散液を添加すると PI が析出してしまい、CNF との複合化はできなかった。

Table 3 Properties of PI films prepared by solution casting.

		η_{red} [dL/g]	Solid Content [wt%]	Solvent	T_{400} [%]	YI	Haze	CTE [ppm/K]	T_g [°C]	$\alpha(\%)$ [Av/Max]
PI 系	H ⁺ -PMDA /m-ATDA	0.83	17.7	GBL	67.4	8.2	4.2	47.8	267	4.6/5.9
	Y/A	1.19	15.0	Tri-GL.aq (86 wt%)	86.2	2.0	0.7	49.7	351	11.5/23.9

次に方法 C を適用するため、CNF 有機溶媒分散液を得るために様々な方法を検討し、最終的に CNF 1.19 wt% のほぼ均一な有機溶媒分散液を得た。この CNF 有機溶媒分散液に PI (Z/A) 粉末を、各種重量比で溶解させた。比較例として、透明 PI のみ、CNF のみ、PVA/CNF ブレンド系を選び、製膜を行なった。表4に検討したフィルムの物性を示す。PI と CNF を複合化することで透明性と耐熱性の低下が見られたが、CTE を低減することが可能であった。また、CNF 含有量を増加することで CTE が低下しても、複屈折の増加は比較的抑制されていた。PI/CNF フィルムを偏光顕微鏡で観察したところ、CNF の凝集が部分的に見られたことから、PI と CNF の相溶性が不十分であると考えられる。PI/CNF フィルムの透明性や耐熱性を改善するには PI と CNF との相溶性を改善することが必要である。

Table 4 Properties of PI/CNF films.

			$\eta_{\text{red}}(\text{PAA})$ [dL/g]	$\eta_{\text{red}}(\text{PI})$ [dL/g]	PI : CNF [重量比]	T_{400} [%]	YI	Haze	CTE [ppm/K]	Δn_{th}	T_{g} [°C]	$\alpha_{\text{b}}(\%)$ [Av/Max]
Z/A	0.90	0.84	100 : 0 (比較例)	81.3	2.7	0.8	57.7	0.026	296	7.0/12.4		
			80 : 20	56.2	5.7	45.7	42.1	0.028	213	6.8/17.0		
			70 : 30	57.3	5.5	44.5	33.8	0.029	240	10.9/17.2		
			50 : 50	52.5	5.7	53.5	40.6	-	-	-		
			30 : 70	33.9	21.5	51.0	40.7	0.009	259	3.3/5.8		
			20 : 80	27.7	25.6	55.7	41.1	0.009	280	3.7/6.4		
			0 : 100 (比較例)	79.1	2.0	15.0	12.8	0.008	231	9.7/15.4		
PVA : CNF [重量比] 50 : 50 (比較例)					76.7	4.0	11.4	-	-	-	-	

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, *Polymers (MDPI)*, **9**, 520 (2017).
- [2] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).